

12.4.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

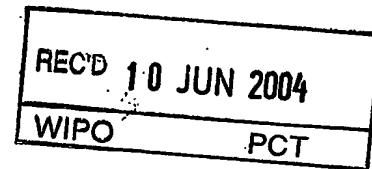
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年11月27日

出願番号 Application Number: 特願2003-397504

[ST. 10/C]: [JP2003-397504]

出願人 Applicant(s): 三洋化成工業株式会社

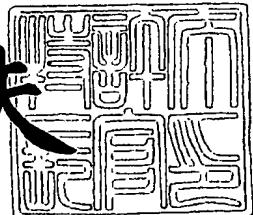


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



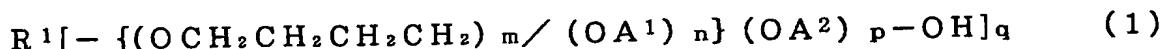
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P6103  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】 三洋化成工業株式会社内  
【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1  
【氏名】 岡本 豊  
【発明者】 三洋化成工業株式会社内  
【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1  
【氏名】 今井 勇一  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002288  
【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社  
【代表者】 家永 昌明  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 033031  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

下記一般式(1)で表され、HLBが6.1以上で、且つ重量平均分子量が500~1000であるポリエーテル(E)、並びに炭素数8~22の脂肪族モノカルボン酸(塩)及び/又はジカルボン酸(塩)(F)からなり、(E)と(F)の比率が質量比で1:0.03~1.2である水系金属加工油用潤滑剤。

## 【化1】



[式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~24の1~6個の水酸基を有する化合物から少なくとも1つの中の水酸基を除いた残基；A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は1,4-ブチレン基を除く炭素数が2~4の1種以上のアルキレン基；m及びnは(E)の重量平均分子量が500から10,000となる1以上の整数；pは0又は1以上の整数；qは1~6の整数を示し；{(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>/(OA<sup>1</sup>)<sub>n</sub>}はランダム結合を示す。]

## 【請求項2】

一般式(1)においてm/(m+n+p)が0.05~0.8である請求項1記載の水系金属加工油用潤滑剤。

## 【請求項3】

一般式(1)において、A<sup>1</sup>がエチレン基である請求項1又は2記載の水系金属加工油用潤滑剤。

## 【請求項4】

さらに、酸化防止剤、極圧添加剤、防錆剤及び消泡剤からなる群から選ばれる1種以上を含有してなる請求項1~3いずれか記載の水系金属加工油用潤滑剤。

## 【請求項5】

請求項1~4のいずれか記載の潤滑剤と水を含有する水系金属加工油。

## 【請求項6】

塑性金属加工用である請求項5記載の水系金属加工油。

【書類名】明細書

【発明の名称】水系金属加工油用潤滑剤

【技術分野】

## 【0001】

本発明は水系金属加工油用潤滑剤に関する。さらに詳しくは、ポリエーテル系の水系金属加工油用潤滑剤及び水系金属加工油に関する。

【背景技術】

## 【0002】

切削油、圧延油、引き抜き油、プレス油、鍛造油、アルミディスク及びシリコンウエハの研磨・切断等の加工に用いる水系金属加工油には、ソリューション型、ソリュブル型およびエマルジョン型などがあり、使用時に水で稀釀した時の稀釀液の安定性（以下、水稀釀安定性と略記）、低泡性、潤滑性及びオイル分離性が要求される。従来、ポリエーテル系の水系金属加工油用潤滑剤としては、水希釈安定性を上げるためにポリエーテル中にオキシエチレン単位（以後EO単位と略記）を導入して水溶性を付与し、さらに潤滑性を満たすために分子量を1,000以上にしたものが提案されている（特許文献-1参照）。また、廃水処理性を良くする為に、多価アルコールにエチレンオキシド（以下、EOと略記）とプロピレンオキシド（以下、POと略記）をランダム付加した後、POをブロック付加したものと、アルコールのEO付加物と、多価アルコールに炭素数3～4のアルキレンオキサイドを付加したものの三者を併用した潤滑剤が提案されている（特許文献-2参照）。

【特許文献-1】特開2002-226879号公報

【特許文献-2】特開昭58-145791号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

しかしながら、最近はさらに高い潤滑性のレベルが要求されるようになっており、従来の水系金属加工油の潤滑性では十分でなく、特にアルミニウム等の塑性金属の加工性が不十分であるという問題があった。

【課題を解決するための手段】

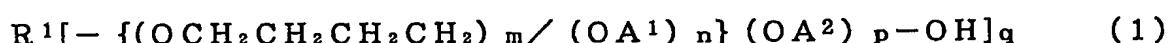
## 【0004】

本発明者らは、上記の問題点に鑑み、潤滑性に優れた水系金属加工油用潤滑剤を鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、下記一般式（1）で表され、HLBが6.1以上で、且つ重量平均分子量が500～10,000であるポリエーテル（E）、ならびに炭素数8～22の脂肪族モノカルボン酸（塩）及び／又はジカルボン酸（塩）（F）からなり、（E）と（F）の配合比率が質量比で1:0.03～1.2である水系金属加工油用潤滑剤（以下、潤滑剤と略記する）並びに該潤滑剤を含む水系金属加工油である。

## 【0005】

## 【化2】



## 【0006】

式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～24の1～6個の水酸基を有する化合物から少なくとも1つの水酸基を除いた残基；A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は1,4-ブチレン基を除く炭素数が2～4の1種以上のアルキレン基；m及びnは（E）の重量平均分子量が500から10,000となる1以上の整数；pは0又は1以上の整数；qは1～6の整数を示し；| (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>/(OA<sup>1</sup>)<sub>n</sub> | はランダム結合を示す。

なお、本発明において、カルボン酸（塩）はカルボン酸及び／またはカルボン酸塩を表

し、以下同様の表現を用いる。

【発明の効果】

【0007】

本発明の水系金属加工油用潤滑剤は、鋼材に対する潤滑性に優れるだけでなく、特にアルミニウムのような塑性金属に対する潤滑性にも優れるという効果を奏する。

また、潤滑剤の外観も良好で、さらに水で稀釈しても分離することなく水溶液もしくはエマルジョンとして安定である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明におけるポリエーテル (E) を表す一般式 (1) において、R<sup>1</sup>は炭素数1～24の1～6個の水酸基を有する化合物から少なくとも1つ、好ましくは全ての水酸基を除いた残基であり、直鎖、分岐もしくは脂環式の1～6価のアルコールの残基、1～6価のフェノール類の残基、及び1～6価の芳香脂肪族アルコールの残基が挙げられる。

1価のアルコールから水酸基を除いた残基を形成する1価アルコール [R<sup>1</sup>OH] としては、直鎖もしくは分岐の炭素数1～24の飽和脂肪族モノオール（メタノール、エタノール、n-及びi-のプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ヘンエイコシルアルコール、ドコシルアルコール、トリコシルアルコール及びテトラコシルアルコール等）；炭素数3～24のcis-もしくはtrans-の不飽和脂肪族炭化水素基（アルケニル基もしくはアルキニル基）を有するアルコール（例えば、1-, 2-及びi-iso-プロペニルアルコール、ブテニルアルコール、ペンチニルアルコール、ヘキセニルアルコール、ペプテニルアルコール、ノネニルアルコール、デセニルアルコール、ウンデセニルアルコール、ドセニルアルコール、トリセニルアルコール、テトラデセニルアルコール、ペンタデセニルアルコール、ヘキサデセニルアルコール、ヘプタデセニルアルコール、オクタデセニルアルコール、ノナデセニルアルコール、エイコセニルアルコール、ヘンエイコセニルアルコール、ドコセニルアルコール、トリコセニルアルコール及びテトラコセニルアルコール等）；及び炭素数4～24の脂環式モノオール（シクロペンタノール及びシクロヘキサノール等）が挙げられる。

【0009】

2価のアルコールの残基を形成する2価アルコール [R<sup>1</sup>(OH)<sub>2</sub>] としては、炭素数2～24の脂肪族ジオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-, 1, 4-及び1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-及び1, 8-オクタンジオール、イソブチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール及び2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジオール等のアルキレングリコール）；炭素数4～18の脂環式ジオール（例えば、1, 4-シクロヘキサンジオール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のシクロアルキレングリコール）；水添ビスフェノール類（例えば、水添ビスフェノールA及び水添ビスフェノールF）；及び複素環ジオール（例えば、1, 4, 3, 6-ソルバイド）等が挙げられる。

【0010】

3～6価のアルコールの残基を形成する3～6価のアルコール [R<sup>1</sup>(OH)<sub>3～6</sub>] としては、炭素数3～24の3価アルコール（例えば、グリセリン、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル-1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、4-ブロピル-3, 4, 5-ヘプタントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペ

タントリオール、トリメチロールエタン及びトリメチロールプロパン等のアルカントリオール)、炭素数5~24の4~6価の多価アルコール(例えば、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、1,5-、3,6-及び1,4-ソルビタン並びにジグリセリンなどのアルカンポリオール；それらの分子内もしくは分子間脱水物；ならびにショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース及びメチルグルコシド等の糖類及びその誘導体)が挙げられる。

#### 【0011】

1価のフェノール類から水酸基を除いた残基を形成するフェノール類 [ $R^1OH$ ] としては、炭素数6~24の1価フェノール類、例えば、フェノール、アルキルフェノール(o、m又はp-メチルフェノール、m、p-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、o、m又はp-エチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール及びp-ノニルフェノール等)、モノスチリルフェノール及びモノベンジルフェノール等が挙げられる。

2~6価のフェノール類の残基を形成するフェノール類 [ $R^1(OH)_2$ ] としては、炭素数6~24の2~6価のフェノール類が挙げられる。これらのフェノール類としては、单環多価フェノール[例えば、2価フェノール(カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等)、トリオキシベンゼン、テトラオキシベンゼン、ヘキサオキシベンゼン等]、ビスフェノール類(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF等)が挙げられる。

#### 【0012】

1~6価の芳香脂肪族アルコールの残基を形成する芳香脂肪族アルコール [ $R^1(OH)_{1~6}$ ] としては、炭素数7~24のアラルキルアルコール(ベンジルアルコール、フェニチルアルコール等)、炭素数8~24の置換アラルキルアルコール(o、m又はp-メチルベンジルアルコール、p-n-ブチルフェニチルアルコール等)が挙げられる。

#### 【0013】

これらのうち好ましいのは、炭素数1~20の直鎖、分岐もしくは環状の1~6価のアルコールの残基、さらに炭素数2~18の直鎖又は分岐の2~6価の脂肪族もしくは脂環式アルコールの残基、特に炭素数3~6の直鎖又は分岐の2~6価の飽和脂肪族アルコールの残基が好ましい。

炭素数が24を超えると(E)の水溶性が不十分なため、潤滑剤又は水系金属加工油の水希釈安定性が悪くなり、稀釈後に分離などが起こることがある。

#### 【0014】

一般式(1)における $A^1$ および $A^2$ は、それぞれ1,4ブチレン基を除く炭素数2~4のアルキレン基であり、 $A^1$ と $A^2$ は同一であっても異なっていてもよい。炭素数2~4のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、1,2-及び1,3-プロピレン基、1,2-および2,3-ブチレン基及びイソブチレン基が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いてもよい。これらのうち好ましいのはエチレン基、1,2-プロピレン基、1,2-ブチレン基であり、さらに好ましいのはエチレシ基、1,2-ブロピレン基であり、A<sup>1</sup>として特に好ましいのはエチレン基である。該A<sup>1</sup>の中にエチレン基があると(E)の水溶性が良くなる。また、該A<sup>2</sup>の中にエチレン基があると(E)の水溶性が良くなり、1,2プロピレン基があると(E)が低泡性となる。

#### 【0015】

本発明における(E)の重量平均分子量(以下、M<sub>w</sub>と略記：ゲルパーキュエーションクロマトグラフィーによる測定)は通常500~10,000、好ましくは700~7,000、さらに好ましくは800~6,000、特に好ましくは1,000~5,000である。

(E)のM<sub>w</sub>が500未満では(E)を用いた潤滑剤の潤滑性が不十分であり、10,000を超えると動粘度が高すぎるので配合等におけるハンドリング性が悪くなる。

#### 【0016】

一般式(1)におけるm及びnは、(E)のM<sub>w</sub>が500~10,000となる1以上の整数である。

$m$ は好ましくは1~130、さらに好ましくは2~50、特に3~30である。 $n$ は好ましくは1~200、さらに好ましくは2~100、特に3~50である。 $m/n$ は、水希釈安定性の観点から好ましくは0.1~4さらに好ましくは0.2~3である。

### 【0017】

$p$ は0又は1以上の整数であり、好ましくは0及び1~200、さらに好ましくは0及び1~50、特に0及び1~10である。

$p/(m+n)$ は、水希釈安定性の観点から好ましくは0~0.5、さらに好ましくは0~0.2である。

$m/(m+n+p)$ は、水希釈安定性の観点から好ましくは0.05~0.8であり、さらに好ましくは0.1~0.6である。

### 【0018】

また、(E)の中の( $OCH_2CH_2CH_2CH_2$ )と( $OA^1$ )がランダム結合でなければ、(E)の低温での流動特性が不十分であり、潤滑剤のハンドリング性が悪くなる。

### 【0019】

一般式(1)における $q$ は1~6の整数であり、水溶性が良いという点で好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4、特に2~3である。 $q$ が6を超えると潤滑性能が悪くなる。

### 【0020】

(E)のHLBは、通常6.1以上、好ましくは7.0以上、さらに好ましくは8~15である。HLBが6.1未満では(E)の水溶性が不十分であり、潤滑剤の水希釈安定性が悪くなり、稀釈後に分離などが起こることがある。

なお、HLBは、化合物の有機性の値と無機性の値の比率から算出するもの(小田式)であり、「新界面活性剤入門」[1996年、三洋化成工業(株)]197頁に記載の計算方法により算出される。

(E)の疊点は、水希釈安定性の観点からは高い方が好ましいが、潤滑性の観点を考慮すると好ましくは5~60℃である。

### 【0021】

(E)の製造法としては、前述の炭素数1~24の1~6個の水酸基を有する化合物に、触媒の存在下、テトラヒドロフラン(以下THFという)と1種以上の炭素数2~4のアルキレンオキサイド(以下AOという)をランダム付加反応させた後、さらに必要に応じて1種以上の炭素数2~4のAOを付加させて製造する方法が挙げられ。付加反応の温度は好ましくは30~120℃、圧力は好ましくは0~0.6MPaである。

### 【0022】

触媒としては、従来から公知の触媒が使用できるが、THF/AOランダム付加反応とAO付加反応では好ましい触媒の種類が異なる。

THF/AOランダム付加反応の触媒としては、例えば、 $B_F_3 \cdot BCl_3 \cdot AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $SnCl_3$ 等のルイス酸、及びそれらの錯体[例えば $B_F_3$ エーテル錯体、 $B_F_3 \cdot THF$ 錯体( $B_F_3 \cdot THF$ )];  $H_2SO_4$ 、 $HClO_4$ 等のプロトン酸;  $KClO_4$ 、 $NaClO_4$ 等のアルカリ金属の過塩素酸塩;  $Ca(C_1O_4)_2$ 、 $Mg(C_1O_4)_2$ 等のアルカリ土類金属の過塩素酸塩;  $Al(C_1O_4)_3$ 等の前記以外の金属の過塩素酸塩等が挙げられる。

これらのうち、好ましいのは、 $B_F_3$ エーテル錯体及び $B_F_3 \cdot THF$ である。

AO付加反応の触媒としては、上記の触媒のほかアルカリ触媒、例えば、水酸化物[KOH、NaOH、CsOH、Ca(OH)<sub>2</sub>等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物等]; 酸化物(K<sub>2</sub>O、CaO、BaO等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物等); アルカリ金属(Na、K等)及びその水素化物(NaH、KH等); トリエチルアミン及びトリメチルアミン等のアミン類; が挙げられる。

これらのうち好ましいのはKOH、NaOH、CsOH、 $B_F_3$ エーテル錯体及び $B_F_3 \cdot THF$ である。

[0023]

付加反応に使用されるAOは、一般式(1)で $A^1$ および $A^2$ が炭素数2~4のアルキレン基となるものであり、例えば、EO、PO、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド及びイソブチレンオキシド等が挙げられる。

[0 0 2 4]

【0024】 炭素数8～22の脂肪族モノカルボン酸（塩）及び／又はジカルボン酸（塩）（F）における炭素数8～22のモノカルボン酸としては、例えば飽和脂肪族モノカルボン酸〔例えばオクチル酸（カプリル酸及びイソオクチル酸など）、ノナン酸、デカン酸（カプリン酸等）、ウンデカン酸及びドデカン酸（ラウリン酸等）〕；不飽和脂肪族モノカルボン酸（リンデル酸、マッコウ酸、ミリストオレイン酸、パルミトオレイン酸、オレイン酸及びエルカ酸等）が挙げられる。これらの内、好ましいのはオクチル酸、ノナン酸、デカン酸及びオレイン酸であり、さらに好ましいのはカプリン酸、ノナン酸及びオレイン酸である。

。炭素数8～22の脂肪族ジカルボン酸としては、例えばアゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、オクテニルコハク酸、ドセニルコハク酸及びペニタデセニルコハク酸等が挙げられる。これらの内、好ましいのはアゼライン酸及びセバシン酸であり、さらに好ましいのはセバシン酸である。

これらのうち好ましいものは、炭素数8～18の脂肪族モノカルボン酸である。炭素数が8未満の脂肪族モノカルボン酸及び／又はジカルボン酸を含有する潤滑剤は加工される金属が鏽易くなり、炭素数が22を超えると潤滑剤及び水系金属加工油が泡立ちにくく使用し辛くなる。

支票 3 111

(F) における塩を形成する化合物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム及びセシウム等のアルカリ金属の水酸化物；カルシウム及びマグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物（重金属水酸化物は除く）；アンモニア；脂肪族アミン〔炭素数1～10又はそれ以上のアルキルおよびアルケニルアミン（ラウリルアミン及びオレイルアミン等）、炭素数3～10の複素環式アミン（モルホリン等）、アルカノール基の炭素数2～10のモノ～トリアルカノールアミン（モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、N-ジメチルアミノエタノールアミン及びイソプロパノールアミン等）；並びにこれらのうちの2種以上の併用が挙げられる。〕

上記AO付加物としては、例えば、アルキル基の炭素数1～10又はそれ以上のアルキルモノアミン（メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン及びオクチルアミン等）のAO付加物；アルキレン基の炭素数2～18又はそれ以上のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、デシレンジアミン及びドデシレンジアミン等）のAO付加物；及び総炭素数4～18又はそれ以上のポリアルキレン（炭素数2～6）ポリアミン（アミン数；好ましくは3～6）（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン及びヘキサエチレン等のポリエチレンポリアミン等）のAO付加物が挙げられる。AOは炭素数2～4のもの、例えばEOおよびPO（好ましくはPO）が挙げられ、AOの付加モル数は、アミンのN原子1個当たり好ましくは0.5～2モル、さらに好ましくは1～2モルである。0.5～2であると潤滑剤及び水系金属加工油のオイル分離性が良好となる。

塩を形成する化合物のうち、好ましいのは脂肪族アミン、さらに好ましいのはAO付加物であり、特に好ましいのはトリエタノールアミン、エチレンジアミンのPO<sub>4</sub>モル付加物及びジエチレントリアミンのPO<sub>5</sub>モル付加物である。

なお、(F)には、後述の極圧剤として使用される硫黄および/または窒素原子含有カルボン酸(塩)は含まれない。

小数 (毫)

【0026】 (F) は、未中和の脂肪族モノカルボン酸及び／または脂肪族ジカルボン酸と、中和して  
出証特2004-3045742

塩（ジカルボン酸のモノ塩も含む）になったつものとの混合物であってもよい。  
未中和品と塩との当量比は、好ましくは未中和品／塩=0～50／50～100、さらに好ましくは0～30／70～100である。

## 【0027】

脂肪族モノカルボン酸（塩）と脂肪族ジカルボン酸（塩）が併用される場合の比率は、潤滑性の観点から好ましくはモノカルボン酸（塩）／ジカルボン酸（塩）=100～50～95、さらに好ましくは100～100～90である。

## 【0028】

（F）は、炭素数8～22の脂肪族モノカルボン酸（塩）及び／又はジカルボン酸（塩）（F）をそのまま添加してもよいが、カルボン酸と、塩を形成する化合物をそれぞれ別に添加して、配合工程で中和して塩を形成させてもよい。好ましいのは配合工程で塩を形成させる方法である。配合工程で塩を形成する方法において、カルボン酸と塩を形性する化合物の当量比は好ましくは1／0.5～1.2、さらに好ましくは1／0.7～1.1であり、塩を形成する化合物が脂肪族アミンの場合は1／0.6～1.8、特に1／0.8～1.5が好ましい。塩を形成する化合物の内、脂肪族アミンが過剰の場合、過剰分は、通常、潤滑剤中の防錆剤成分として作用する。塩を形成する化合物の内、脂肪族カルボン酸が過剰の場合、過剰分は通常、潤滑剤中の油性剤成分としても作用する。  
なお、配合工程で中和して塩を形成させる方法において少量の水（潤滑剤の質量に基づいて5%未満）が生成する場合は、生成水も本発明の潤滑剤の成分に含まれる。

## 【0029】

本発明の潤滑剤において、（E）と（F）の含有比率（質量比）は、（E）1に対して（F）が通常0.03～1.2であり、好ましくは0.06～1.1であり、更に好ましくは0.1～1.0である。（F）の比率が0.03未満であると潤滑剤を使用して加工された金属が錆易く潤滑性も不良になりやすい。1.2を超えると潤滑剤のオイル分離性が不良となる。

## 【0030】

本発明の潤滑剤は、さらに必要により酸化防止剤、極圧添加剤、防錆剤及び消泡剤からなる群から選ばれる1種以上の添加剤を加えて使用することができる。

## 【0031】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤〔例えば2,4-ジメチル-6-tert-tert-ブチルフェノール、及び4,4-ブチリデンビス(6-tert-tert-ブチルメタクレゾール)等〕；芳香族アミン系酸化防止剤（例えばフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン及びフェニル- $\beta$ -ナフチルアミン等）；ジアルキル（炭素数1～36）ジチオリン酸亜鉛；ジアリル（炭素数2～36）ジチオリン酸亜鉛；有機硫化物；及び有機セレナイト等が挙げられる。

## 【0032】

極圧添加剤としては、鉛石けん（ナフテン酸鉛等）；硫黄化合物（硫化オレイン酸等の硫化脂肪酸、硫化脂肪酸エステル、硫化スパーム油、硫化テルペン、ジベンジルダイサルファイド、炭素数8～24のアルキルチオプロピオン酸のアミン塩又はアルカリ金属塩及び炭素数8～24のアルキルチオグリコール酸のアミン塩又はアルカリ金属塩等）；塩素化合物（塩素化ステアリン酸、塩素化パラフィン及びクロロナフサザンテート等）；リン化合物（トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリクレジルホスファイト、n-ブチルジ-n-オクチルホスフィネート、ジ-n-ブチルジヘキシルホスホネート、ジ-n-ブチルフェニルホスホネート、ジブチルホスホロアミデート及びアミンジブチルホスフェート等）が挙げられる。

## 【0033】

防錆剤としては、例えば炭素数14～36の脂肪族カルボン酸とそのアミド（ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド及びオレイルアミド等）；炭素数6～36のアルケニルコハク酸のアミド（オクテニルコハク酸アミド、ドデセニルコハク酸アミド、ペニタデセニルコハク酸アミド及びオクテニルコハク酸アミド等）；シクロヘキシルアミンナイトラ

イト；ベンゾトリアゾール；メルカプトベンゾチアゾール；N, N'-ジサリチリデン-1, 2-ジアミノプロパン；アリザリン；及び前述の脂肪族アミン等が挙げられる。尚、炭素数14～36の脂肪族カルボン酸のアミド及び炭素数6～36のアルケニルコハク酸のアミドは油性向上剤としての機能も有する。

消泡剤としてはポリオルガノシロキサン（例えばポリジメチルシロキサン）等が挙げられる。

#### 【0034】

酸化防止剤の含量は、潤滑剤中の（E）の質量に基づいて好ましくは2%以下（以下において、特に限定しない限り%は質量%を表す）、特に0.0001～1%である。極圧添加剤は、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。防錆剤は、好ましくは50%以下、さらに好ましくは1～40%であり、防錆剤の量には前述の過剰の脂肪族アミンも含まれる。消泡剤は、好ましくは1,000 ppm以下、さらに好ましくは10～500 ppmである。

#### 【0035】

本発明の水系金属加工油は、上記の潤滑剤と水を含有し、水の含量は、通常5～99.8%、好ましくは10～90%、さらに好ましくは20～80%である。

水系金属加工油中の（E）の質量濃度は、水系金属加工油として運搬又は保管される場合、又は、水系金属加工油が引き抜き油、プレス油、圧延油、鍛造油等として使用される場合は、好ましくは5～90%、さらに好ましくは10～60%である。また、水系金属加工油が切削油、研削油、アルミディスク及びシリコンウエハの研磨、切断等の加工油に使用される場合は、使用される直前に、（E）の質量濃度が0.5～3%、特に1～2%、（F）の濃度が0.1～2%、特に0.2～2%になるように水で稀釀されることが好ましい。

#### 【0036】

本発明の水系金属加工油は、例えば、ソリューション型又はソリュブル型切削油として用いる場合、前記の希釀液を被切削金属及び切削工具に供給することにより使用できる。

本発明の潤滑剤および水系金属加工油は、鋼材に対する潤滑性に優れるだけでなく、アルミニウム等の塑性金属に対する潤滑性にも優れている。

#### 【0037】

##### <実施例>

以下、実施例を以て本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下、部は重量部を意味する。

##### (1) M<sub>w</sub>の測定条件；

測定機器：東ソー社製LC8120

溶離液：種類 THF

流速 0.6 (ml/分)

カラム：TSKgel Super-H4000, H3000, H2000

基準物質：ポリエチレングリコール

#### 【0038】

##### (2) 疊点の測定方法；

(E) の2%水溶液を加熱し、目視により白濁を確認した温度を測定した。疊点以上では水溶液は透明であり、疊点が高いほど水希釀安定性が良好といえる。

#### 【0039】

##### 製造例1～3、製造例5及び比較製造例1

ガラス製オートクレーブに、表1記載の部数〔( )内はモル比〕の、1,4-ブタンジオール（以下、1,4-BGと略記）又はグリセリンとTHF及びBF<sub>3</sub>・THFを仕込み、耐圧滴下ロートから表1記載の部数〔( )内はモル比〕のEOを10時間かけて35～50℃に保ちながら滴下した。その後、50℃で5時間熟成した後、冷却した。さらに表1記載の部数の48%NaOH水溶液を添加した後、30mmHg以下の減圧下、120℃で低揮発分を留去した。その後、吸着処理剤〔協和化学工業社製「キョーワード

600」及び「キヨーワード1000」を用いて触媒残査を吸着処理後、濾過し、減圧下で脱水後（130°C、30mmHg以下、1時間、以下同様とする。）本発明におけるポリエーテル（E1）～（E3）及び（E5）、並びに比較のポリエーテル（E'1）を得た。得られたポリエーテルのMw、HLB及び疊点を表1に示す。

## 【0040】

## 製造例4

THFおよびEOの仕込量を表1に記載の量としたこと以外は製造例1と同様にしてランダムAO付加反応によるポリエーテルを製造した後、該ポリエーテル2,000部及び水酸化カリウム1.2部をガラス製オートクレープに仕込み、減圧脱水後、耐圧滴下ロートから表1記載の部数〔（ ）内はモル比〕のEOを130°Cで5時間かけて滴下した。その後、さらに130°Cで5時間熟成し、冷却した。その後、上記と同様の吸着処理剤を用いて触媒残査を吸着処理後、濾過し、減圧下で脱水後、本発明におけるポリエーテル（E4）を得た。（E4）のMw、HLB及び疊点を表1に示す。

## 【0041】

【表1】

		製造例					比較 製造例
		1	2	3	4	5	
ランダムAO付加反応	1,4-BG	90 (1.0)	90 (1.0)	90 (1.0)	90 (1.0)		90 (1.0)
	グリセリン					92 (1.0)	
	THF	1032 (14.3)	820 (11.4)	528 (7.3)	1512 (21.0)	1092 (16.2)	1528 (21.2)
	EO	896 (20.4)	1108 (25.2)	1400 (31.8)	416 (9.5)	1745 (39.7)	400 (9.1)
	BF <sub>3</sub> ・THF	12.8	12.8	12.8	12.8	19.1	12.8
	48%NaOH水溶液	7.4	7.4	7.4	7.4	11.0	7.4
2段目 AO 付加	EO				200 (4.6)		
	KOH				1.2		
得量（部）		2000	2000	2000	2200	2900	2000
Mw		2000	2000	2000	2200	3000	2000
HLB		9.6	11.3	13.8	7.0	12.3	5.8
疊点（°C）		21	34	46	13	39	なし

## 【0042】

## 比較製造例2

ガラス製オートクレープにポリオキシテトラメチレングリコール1,000部（1.0

モル「PTMG1000」三菱化学社製。)とKOH0.4部を仕込み、減圧下で脱水後、耐圧滴下ロートからEO1,000部(22.7モル)を150℃で10時間かけて滴下した。その後、150℃で圧力が平衡になるまで、10時間かけて熟成させることにより、PTMG-1000のEO22.7モルのブロック付加体2,000g(E'2)を得た。

M<sub>w</sub> : 2,000  
H L B : 10.4  
疊点 : 75℃

## 【0043】

## 比較製造例3

ガラス製オートクレーブにプロピレングリコール76部(1モル)とKOH4.0部を仕込み、減圧脱水後、耐圧滴下ロートからPO1,676部(28.9モル)を105℃で10時間かけて滴下した。その後、130℃で圧力が平衡になるまで8時間かけて反応させた後、耐圧滴下ロートからEO1,168部(26.6モル)を130℃で8時間かけて滴下した。その後、130℃で圧力平衡になるまで5時間かけて熟成させることにより、プロピレングリコールのPO28.9モルとEO26.6モルブロック付加体2,900部(E'3)を得た。

M<sub>w</sub> : 2,900  
H L B : 10.61  
疊点 : 58℃

## 【0044】

## 実施例1～8、比較例1～5

表2に示す配合割合に基づいて、各成分を配合した後、室温で十分に混合して実施例1～8、及び比較例1～5の水系金属加工油を得た。

## 【0045】

【表2】

	実施例								比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
E 1	40					40	40	40					
E 2		40											
E 3			40										
E 4				40									
E 5					40						40	20	
E' 1									40				
E' 2										40			
E' 3											40		
カブリル酸	5	5	5	5	5		5	5	5	5	0.5	30	
セバシン酸						4					4		
トリエタノールアミン	5	5	5	5	5	5			5	5	5	5	25
エチレングリコールアミン (PO)4							10						
ジエチレントリアミン (PO)5								20					
水	50	50	50	50	50	51	45	35	50	50	51	54.5	25
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○

## 【0046】

これらの水系金属加工油の潤滑性を下記の測定方法で測定した結果を表3に示す。

## &lt;試験液の調整&gt;

実施例および比較例の水系金属加工油をさらに水で20倍に稀釀し試験液を調整した。

## &lt;潤滑性&gt;

ボール・オン・ディスクタイプの摩擦摩耗試験器（レスカ社製 フリクションプレーヤーF P R - 2 0 0 0）を用い、鋼球と平面の鋼板及びアルミニウム板との点接触（荷重100g）における摩擦係数および油膜切れを測定することにより、評価した。試験条件は以下の通りである。

回転数：20 r p m

回転半径：15 mm

温度：30℃

時間：5分間

摩擦係数（ $\mu$ ）：時間5分間の平均値

なお、油膜切れの評価基準は、測定時間内における $\mu$ の変動を観察し、 $\mu$ の変動幅の大きさで以下のように判定した。

○： $\mu$ の変動幅 < 0.025△： $\mu$ の変動幅 0.025 ~ 0.040×： $\mu$ の変動幅 > 0.040

【0047】

【表3】

		鋼板 に対する潤滑性		アルミニウム板 に対する潤滑性		試験液 外観
		油膜切れ	摩擦係数	油膜切れ	摩擦係数	
実 施 例	1	○	0.090	○	0.062	○
	2	○	0.100	○	0.065	○
	3	○	0.110	○	0.070	○
	4	○	0.085	○	0.061	○
	5	○	0.103	○	0.090	○
	6	○	0.092	○	0.065	○
	7	○	0.091	○	0.063	○
	8	○	0.095	○	0.065	○
比 較 例	1	○	0.130	○	0.110	×
	2	×	0.170	×	0.136	○
	3	×	0.139	×	0.175	○
	4	×	0.210	×	0.160	○
	5	×	0.190	×	0.155	○

## 【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明の水系金属加工油用潤滑剤は、水系の切削油、圧延油、引き抜き油、プレス油、鍛造油、アルミディスクおよびシリコンウエハの研磨・切断等の加工油に用いる潤滑剤として極めて好適である。

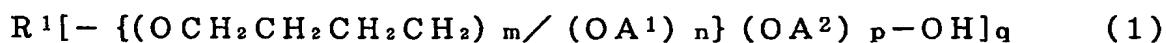
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 潤滑性に優れたポリエーテル系の水系金属加工油用潤滑剤を提供する。。

【解決手段】 下記一般式（1）で表され、H L B が 6. 1 以上で、且つ重量平均分子量が 500 ~ 10, 000 であるポリエーテル（E）、ならびに炭素数 8 ~ 22 の脂肪族モノカルボン酸（塩）及び／又はジカルボン酸（塩）（F）からなり、（E）と（F）の配合比率が質量比で 1 : 0. 03 ~ 1. 2 である水系金属加工油用潤滑剤である。

【化3】



[式中、R<sup>1</sup>は炭素数 1 ~ 24 の 1 ~ 6 個の水酸基を有する化合物から少なくとも 1 つの水酸基を除いた残基；A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は 1, 4-ブチレン基を除く炭素数が 2 ~ 4 の 1 種以上のアルキレン基；m及びnは（E）の重量平均分子量が 500 から 10, 000 となる 1 以上の整数；pは 0 又は 1 以上の整数；qは 1 ~ 6 の整数を示し；{(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> / (OA<sup>1</sup>)<sub>n</sub>} はランダム結合を示す。]

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-397504
受付番号	50301957216
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年11月28日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年11月27日

特願 2003-397504

出願人履歴情報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**